

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 9 月 18 日 (18.09.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/076336 A1

- (51) 国際特許分類: C01F 17/00 (74) 代理人: 酒井 一, 外(SAKAI,Hajime et al.); 〒102-0083 東京都千代田区麹町5丁目7番地 秀和紀尾井町TBRビル Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/06472
- (22) 国際出願日: 2002 年 6 月 27 日 (27.06.2002) (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2002-62865 2002 年 3 月 8 日 (08.03.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 阿南化成株式会社 (ANAN KASEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒658-0013 兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目1番3号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 須田 栄作 (SUDA,Eisaku) [JP/JP]; 〒658-0013 兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目1番3号 阿南化成株式会社内 Hyogo (JP). パコベルナール (PACAUD,Bernard) [FR/JP]; 〒658-0013 兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目1番3号 阿南化成株式会社内 Hyogo (JP).
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CERIUM BASED COMPOSITE OXIDE, SINTERED PRODUCT THEREOF AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF

(54) 発明の名称: セリウム系複合酸化物、その焼結体及び製造法

(57) Abstract: A cerium based composite oxide which comprises primary particles comprising 0.1 to 50 mol % in terms of oxide of at least one metal selected from among the rare earth elements except Ce and Pm, Y and Sc and 50 to 99.9 mol % in terms of oxide of Ce, and having an average aspect ratio of 1.05 to 10.0 and secondary particles formed by the coagulation of the primary particles, wherein the composite oxide comprising the primary and secondary particles has a BET specific surface area of 5 to 40 m²/g, an average particle diameter of 0.1 to 0.5 μm and a particle size distribution index represented by the following formula (1): particle size distribution index = (D84 - D16)/(2 X D50)... (1) of 1.6 or less; and a method for preparing the composite oxide. The cerium based composite oxide comprises particles of a specific needle form, has a particle size distribution being not broad, and is suppressed in coagulation of particles, and thus can provide a ceramic material excellent in sintering property.

(57) 要約: 粒子の凝集が生じ難く、焼結性に優れたセラミックス材料が得られる特定の針状粒子からなり、粒度分布が幅広でなく、粒子の凝集が抑制されたセリウム系複合酸化物及びその製造法であって、該複合酸化物は、Ce及びPmを除く希土類元素、Y、Sc等の金属を酸化物換算で0.1~50mol%及びCeを酸化物換算で50~99.9mol%と含み、平均アスペクト比が1.05~10.0である針状の一次粒子、若しくは該一次粒子の凝集物である二次粒子からなり、これら一次粒子及び二次粒子からなる複合酸化物は、BET比表面積が5~40m²/g、平均粒子径が0.1~0.5μmであり、且つ式(1)の粒度分布指標が1.6以下となる粒度分布を有する。粒度分布指数=(D84-D16)/(2×D50)・・・(1)

WO 03/076336 A1

明細書

セリウム系複合酸化物、その焼結体及び製造法

技術分野

本発明は、センサー、固体酸化物型燃料電池(SOFC)等の電気化学デバイスにおける電解質としてのセラミックス材料に利用可能なセリウム系複合酸化物、その焼結体及び製造法に関する。

背景技術

セリウム系複合酸化物を用いたセラミックス材料としては、セリウム系複合酸化物の微細な球状粒子が用いられている。従来、微細な球状粒子を調製する方法としては、沈殿法あるいは水熱合成法が知られている。該沈殿法としては、例えば、共沈法によりセリウム系複合塩沈殿物を得、該沈殿物をろ過・焼成することにより酸化物粉末材料を得る方法(特開平 8-169713 号公報)が報告されている。また、水熱合成法としては、セリウム系複合塩沈殿物を、高温、高圧で処理することにより微細な球状粒子を合成する方法が提案されている。

上記共沈法あるいは水熱合成法では、一次粒子に限って言えば、いずれの方法も微細な球状粒子を合成することができる。しかし、粒子が微細であるが故に、粉末製造過程において洗浄及びろ過が困難であり、酸化物粉末の凝集が著しく粒度分布が幅広になるという問題を抱えている。また、水熱合成法では、オートクレーブ等の圧力容器による高温高圧の処理を必要とするため、工業的には生産性が低く、製造コストが高いという問題が指摘されている。更に、幅広な粒度分布を有する粉末をそのままセラミックス材料として使用すると、成型時の割れ、焼結中の割れ、焼結物の密度が十分に上がらない等、加工性及び焼結性に問題が生じる。そこで、このような粒度分布を有する粉末をセラミックス材料として使用するには、粉碎、分散あるいは篩等の前処理が必要であるため、セラミックス製造時のプロセスが多くなりコスト高になる。

一方、特開平 8-169713 号公報には、焼結温度 1450℃において相対焼結密度 98.6%の易焼結性セリウム系複合酸化物が得られたことが記載されている。しかし、原料粉末の粒度分布が幅広で粗大な粒子が含まれるため、成型時に粒子を均一かつ密に充填できず、焼結過程において成型体中の空孔部分を消滅させることができず、相対密度 99%以上となる高密度焼結体は得られていない。

発明の開示

本発明の目的は、粒子の凝集が生じ難く、焼結性に優れたセラミックス材料が得られる特定の針状粒子からなるセリウム系複合酸化物を提供することにある。

本発明の別の目的は、粒度分布が幅広でなく、粒子の凝集が抑制された、焼結性に優れたセリウム系複合酸化物を提供することにある。

本発明の他の目的は、上記セリウム系複合酸化物を容易に且つ簡易に得る製造法を提供することにある。

本発明の更に別の目的は、相対焼結密度が極めて高いセリウム系複合酸化物焼結体を提供することにある。

発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、セリウム系複合酸化物の製造工程において、オートクレーブ等の圧力容器を用いることなくセリウム系複合塩沈殿物の熱処理を行うことにより、従来にない鋭敏な粒度分布を有するセリウム系複合酸化物が得られること、更にはこのような粒度分布を有するセリウム系複合酸化物が、上記課題を解決しうることを見出し本発明を完成した。

本発明によれば、セリウム及びプロメチウムを除く希土類元素、イットリウム及びスカンジウムからなる群より選択される少なくとも 1 種の金属を酸化物換算で 0.1～50mol%と、セリウムを酸化物換算で 50～99.9mol%とを含み、平均アスペクト比(長さ/幅)が 1.05～10.0 である針状の一次粒子であるセリウム系複合酸化物(以下、複合酸化物(1)という)が提供される。

また本発明によれば、前記一次粒子であるセリウム系複合酸化物の凝集物からなる二次粒子であって、平均アスペクト比が 5.0～40.0 であるセリウム系複合酸化物(以下、複合酸化物(2)という)が提供される。

更に本発明によれば、前記一次粒子であるセリウム系複合酸化物と、前記二次粒子であるセリウム系複合酸化物とを含み、BET 比表面積が $5\sim 40\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径が $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ であり、且つ式(1)で示される粒度分布指標が 1.6 以下となる粒度分布を有するセリウム系複合酸化物(以下、複合酸化物(1-2)という)が提供される。

$$\text{粒度分布指数} = (D84 - D16) / (2 \times D50) \quad \cdots (1)$$

(式中、D16、D50 及び D84 は、累積粒度分布が微粒側から累積 16%、累積 50%、及び累積 84%のそれぞれの平均粒子径を示す。)

更にまた本発明によれば、セリウム及びプロメチウムを除く希土類元素、イットリウム及びスカンジウムからなる群より選択される少なくとも 1 種の金属塩 0.1～50

mol%と、セリウム塩 50～99.9mol%とを含むセリウム塩含有混合液に、アルカリを混合してセリウム系複合塩沈殿物スラリーを得る工程(A)と、得られたセリウム系複合塩沈殿物スラリー中の希土類元素 1mol 当たり、0.1～1.0mol の炭酸イオンを導入し、大気圧下にて 40～100℃で加熱処理して炭酸イオン含有セリウム系複合塩沈殿物を調製する工程(B)と、得られた沈殿物を 600～1000℃で焼成しする工程(C)と、工程(C)で得られた焼成物を粉砕する工程(D)とを含む前記複合酸化物(1-2)の製造方法が提供される。

また本発明によれば、複合酸化物(1-2)を加圧成形したグリーン体が提供される。

更に本発明によれば、前記グリーン体の焼結体であって、相対焼結密度が 99%以上であり、且つ焼結体中の一次粒子の平均粒径が 0.8～3.0 μm である焼結体が提供される。

更にまた本発明によれば、前記グリーン体を 1150～1400℃で焼成する前記焼結体の製造法が提供される。

図面の簡単な説明

図 1 は、実施例 5 で調製した焼結体の SEM による倍率 10000 倍の画像の写しである。

図 2 は、比較例 10 で調製した焼結体の SEM による倍率 10000 倍の画像の写しである。

図 3 は、実施例 29 において行った、グリーン体の温度と収縮率との関係を測定した結果のグラフである。

図 4 は、比較例 29 において行った、グリーン体の温度と収縮率との関係を測定した結果のグラフである。

発明の好ましい実施の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の複合酸化物(1)の一次粒子は、セリウム及びプロメチウムを除く希土類元素、イットリウム及びスカンジウムからなる群より選択される少なくとも 1 種の金属(以下、セリウム以外の金属(M)という)とセリウムとを特定割合で含み、且つ特定の針状形状を示す一次粒子である。

本発明の複合酸化物(1)の粒子において、セリウム以外の金属(M)とセリウムとの含有割合は、セリウム以外の金属(M)が酸化物換算で 0.1～50mol%、好ましくは 5～

40mol%、より好ましくは10~20mol%、セリウムが酸化物換算で50~99.9mol%、好ましくは60~95mol%、より好ましくは80~90mol%である。セリウムが50mol%未満では、蛍石型結晶構造を維持できず、一方、99.9mol%を超えると導電性の発現に必要な酸化物イオンの空孔の量が不十分となる。

本発明の複合酸化物(1)の粒子形態は、針状粒子であり、その平均アスペクト比は1.05~10.0、好ましくは1.05~7、更に好ましくは1.5~5.0である。平均アスペクト比が1.05未満では粒子同士の凝集が顕著になり、10.0を超える場合には粒度分布が幅広になる。ここで、針状粒子とは、楕円状粒子を含む意である。

本発明の複合酸化物(2)は、前記一次粒子である複合酸化物(1)の凝集物からなる二次粒子であって、アスペクト比が5.0~40.0である。

本発明において、アスペクト比は、TEM像から求めることができる。例えば、透過型電子顕微鏡(JEOL社製 型式1200EX)を測定し、5万倍に拡大したTEM像から観察された凝集粒子のうち10個分の長さ及び幅を測定し、平均アスペクト比を測定することにより一次粒子のアスペクト比を求めることができ、また、凝集粒子のアスペクト比を求めることにより二次粒子のアスペクト比を求めることができる。

本発明の複合酸化物(1-2)は、前記複合酸化物(1)及び(2)を含む。該複合酸化物(1-2)のBET比表面積は $5\sim 40\text{m}^2/\text{g}$ 、レーザー回折法により測定した平均粒子径は $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ であり、複合酸化物(1-2)の式(1)で示される粒度分布指標は1.6以下、好ましくは0~1.0となる粒度分布を有する。

$$\text{粒度分布指数} = (D84 - D16) / (2 \times D50) \quad \dots(1)$$

式(1)中、D16、D50及びD84は、累積粒度分布が微粒側から累積16%、累積50%、及び累積84%のそれぞれの平均粒子径を示す。

ここで、平均粒子径とは、一次粒子が凝集した二次粒子の平均粒子径を意味する。

複合酸化物(1-2)のBET比表面積が $5\text{m}^2/\text{g}$ 未満では、表面積が小さいため、焼結を加速する駆動力とならず、高密度化しないので好ましくなく、 $40\text{m}^2/\text{g}$ を超える場合には成型時の割れや剥離が生じるので好ましくない。また、針状粒子の平均粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 未満では、凝集が著しく、成型時の割れや剥離につながり、 $0.5\mu\text{m}$ を超える場合には焼結時における粒子構成成分の拡散が不十分となり高密度化しない恐れがある。更に、前記粒度分布指標が1.6を超える場合には、成型時における粉末の充填が不十分となり高密度化しない恐れがある。

本発明の複合酸化物(1-2)の粒子は、粒子の均一性に優れるので、成型性が良く、粒子の均一充填が可能であるので、低温で高密度焼結体を得られる。例えば、本発明の複合酸化物(1-2)を 20~100 MPa の圧力で加圧成型することにより、後述する好ましい焼結体を得るためのグリーン体を得られる。該グリーン体は、5°C/分の昇温速度で 1300°Cまで昇温することにより、収縮が完了するものが好ましい。

本発明の焼結体は、前記グリーン体を焼成したものであって、相対焼結密度が 99% 以上であり、且つ焼結体中の一次粒子の平均粒径が 0.8~3.0 μm であるものである。該相対焼結密度は、実測密度及び計算密度から式(2)により求めることができる。

$$\text{相対焼結密度(\%)} = 100 \times [\text{実測密度(g/cm}^3\text{)} / \text{計算密度(g/cm}^3\text{)}] \quad \dots (2)$$

実測密度は、まず、焼結後の直方体試料の縦、横、高さをノギスで測定する。次いで、試料重量を測定し、式(3)により計算することができる。

$$\text{実測密度(g/cm}^3\text{)} = \text{試料重量(g)} / (\text{縦(cm)} \times \text{横(cm)} \times \text{高さ(cm)}) \quad \dots (3)$$

計算密度は、まず、焼結後の焼結物を粉末状にして測定した XRD パターンから立方晶蛍石型構造の格子定数を計算する。次いで、式(4)により計算することができる。

$$\text{計算密度(g/cm}^3\text{)} = \Sigma A / (a \times b \times c \times N) \quad \dots (4)$$

ここで、 ΣA は単位格子中における全ての原子の質量を示し、 a 、 b 、 c はそれぞれ格子定数を示し、 N はアボガドロ定数($6.022045 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$)を示す。

本発明の複合酸化物(1-2)を製造するには、上記特定の針状粒子が得られれば特に限定されないが、以下に説明する本発明の製造法が好ましい。

本発明の製造法では、まず、セリウム以外の金属(M)塩 0.1~50mol%と、セリウム塩 50~99.9mol%とを含むセリウム塩含有混合液に、アルカリを混合してセリウム系複合塩沈殿物スラリーを得る工程(A)を行う。

工程(A)に用いる前記セリウム塩含有混合液の、セリウム以外の金属(M)塩とセリウム塩との濃度は、好ましくは 0.1~1.0mol/L、特に好ましくは 0.3~0.7mol/L である。該濃度が 0.1mol/L 未満では、得られる粒子に凝集が生じ、前記粒度分布指標が 1.6 を超え、更には焼結性が阻害される恐れがあり、加えて生産性が悪化するので好ましくない。一方、該濃度が 1.0mol/L を超える場合には、粒子成長に伴う大きな一次粒子が生じ、得られる粒子の焼結性が阻害される恐れがあるので好ましくない。

工程(A)に用いるアルカリは、セリウム系複合塩を沈殿させうるものであれば特に限定されないが、好ましくは、アンモニア、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、

炭酸ナトリウム及び炭酸水素ナトリウムからなる群より選択される 1 種又は 2 種以上のアルカリ等が好ましく挙げられる。アルカリを混合する場合には通常水溶液等として混合することができる。

前記アルカリ水溶液の濃度は、好ましくは $0.3 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ 、特に好ましくは $0.9 \sim 1.9 \text{ mol/L}$ である。該濃度が 0.3 mol/L 未満では、得られる粒子に凝集が生じ、前記粒度分布指標が 1.6 を超え、更には焼結性が阻害される恐れがあり、加えて生産性が悪化するので好ましくない。一方、該濃度が 2.0 mol/L を超える場合には、粒子成長に伴う大きな一次粒子が生じ、得られる粒子の焼結性が阻害される恐れがあるので好ましくない。

本発明の製造法では、次に、工程(A)で得られたセリウム系複合塩沈殿物スラリーに、該スラリー中の希土類元素 1 mol 当たり、 $0.1 \sim 1.0 \text{ mol}$ 、好ましくは $0.2 \sim 0.5 \text{ mol}$ の炭酸イオンを導入し、大気圧下にて特定温度で加熱処理して炭酸イオン含有セリウム系複合塩沈殿物を調製する工程(B)を行う。

工程(B)においては、所定量の炭酸イオンが存在するスラリーを大気圧下において熱処理するので、得られる粒子の大きさを均一にし、所望の針状粒子を選択的に合成し、しかも粒度分布を鋭敏にすることができる。

前記炭酸イオンが、前記スラリー中の希土類元素 1 mol 当たり 0.1 mol 未満では、得られる複合酸化物粒子の粒度分布指数が 1.6 を超え、幅広な粒度分布となり、大きな粒子が焼結を阻害するので好ましくない。一方、 1.0 mol を超える場合には、得られる複合酸化物粒子のアスペクト比が 10.0 を超え、焼結性を阻害するので好ましくない。

前記炭酸イオンは、通常、アルカリ水溶液等として導入することができる。該炭酸イオン含有アルカリ水溶液としては、例えば、炭酸アンモニウム水溶液、炭酸水素アンモニウム水溶液、炭酸ナトリウム水溶液及び炭酸水素ナトリウム水溶液等からなる群より選択される 1 種又は 2 種以上が挙げられる。

工程(B)においては、前記炭酸イオンを導入し、 $40 \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $70 \sim 90^\circ\text{C}$ で大気圧下にて還流しながら加熱処理することにより炭酸イオン含有セリウム系複合塩沈殿物を調製する。この際、加熱処理温度が 40°C 未満では、得られる粒子の粒度分布指数が 1.6 を超え、幅広の粒度分布となる。一方、 100°C を超えると得られる粒子の形状が、凝集が避けられない微細な球状となり、幅広の粒度分布となる。また、加熱処理時間は、1～10 時間が好ましい。加熱処理時間が 1 時間未満では、針状粒子の

成長が不十分な恐れがあるので好ましくなく、10 時間を超える場合には、粒子形状が微細かつ球状になり幅広の粒度分布となる恐れがあるので好ましくない。

前記還流は、加熱処理の間、前記スラリーの濃度を一定に保ち、均一な粒子を合成するために必要である。また、この加熱処理は、加圧容器を用いて加圧下で行うと、得られる粒子の形状が、凝集が避けられない微細な球状となり、粒度分布が幅広になるので大気圧下で行う必要がある。

本発明の製造法では、次に、工程(B)で得られた沈殿物を特定温度で焼成する工程(C)及び得られた焼成物を粉砕する工程(D)を行うことにより所望の複合酸化物(1-2)を得ることができる。

工程(C)において、工程(B)で得られた沈殿物を焼成するには、例えば、工程(B)で得られた加熱処理物を、ろ過し、得られたろ過ケーキを大気中で 600～1000℃で焼成することにより行うことができる。焼成温度が 600℃未満では、セリウム系複合塩沈殿物の分解が完全に進行せず、酸化物とセリウム系複合塩沈殿との混合物になる。一方、焼成温度 1000℃を超える場合には、焼結による粒子の凝集が生じ所望の複合酸化物(1-2)が得られない。焼成時間は、通常、1～10 時間が好ましい。

工程(D)の粉砕は、例えば、乳鉢等を用いて、5 分間～1 時間程度粉砕することにより行うことができる。

本発明の焼結体は、前記グリーン体を 1150～1400℃で焼結することにより得ることができる。焼結時間は通常 1～10 時間である。焼結時間が長すぎると焼結体中の一次粒子の粒子成長が進み、前述の所望の平均粒子径に制御することが困難になるので好ましくない。一般に、高温で焼結したセラミックスは、高密度化に伴い粒子成長が起きる。セラミックスは、粒子と粒界で構成される。粒子成長が起きるということは、粒子部分が増大し、粒界が減少することを意味する。通常、粒界が減少することは、セラミックスの機械的強度を低下させる原因といわれているが、本発明の焼結体ではこのような機械的強度の低下を十分に制御することができる。

本発明のセリウム系複合酸化物は、焼結性に優れ、電気デバイスにおける電解質としてのセラミックス材料粉末等として極めて有用である。

また、本発明の製造法では、上記本発明のセリウム系複合酸化物及び焼結体を容易に、かつ安価に得ることができ、工業的生産においても極めて有用である。

実施例

以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが本発明はこれらに限定されない。

実施例 1

硝酸セリウム水溶液(Rhodia Electronics and Catalysis 社製、酸化セリウムとしてセリウムを 2.5mol/L 含有)と、硝酸ガドリニウム水溶液(Rhodia Electronics and Catalysis 製：酸化ガドリニウムとしてガドリニウムを 2.0mol/L 含有)とを、酸化物換算で $\text{CeO}_2 : \text{GdO}_{1.5} = 90 : 10$ (mol 比)となるように混合し原料用混合溶液を調製した。得られた原料用混合溶液 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-x}$ (100g 相当)を純水で希釈し 0.3mol/L 原料溶液を調製した。

次いで、原料溶液に、別に調製した、75g/L 炭酸水素アンモニウム水溶液 2.0L を攪拌しながら 25°C で混合し、セリウムとガドリニウムとの複合塩沈殿物スラリーを得た。その後、このセリウム系複合塩沈殿物スラリーに 100g/L 炭酸水素アンモニウム水溶液 0.1L を加え、還流器付きのフラスコにて大気圧下で、100°C、3 時間の熱処理を行った。熱処理後、1 回の洗浄に純水 500mL を使用し、ろ過・洗浄を 10 回繰り返した。得られた沈殿物は、大気中にて 700°C、5 時間焼成を行った後、自動乳鉢により 15 分間粉碎した。その結果、 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-x}$ 粉末が 100g 得られた。得られた粉末の組成はセイコーインスツルメンツ製の ICP 発光分光分析装置 (SPS-1100EX) により確認した。

得られた粉末について、透過型電子顕微鏡像 (JEOL 社製 型式 1200EX)、平均粒子径 (ホリバ社製 LA-920)、BET 比表面積 (QUANTACHROME 社製 型式 NOVA2000) をそれぞれ測定した。また、10 万倍に拡大した TEM 像から観察された粒子のうち 30 個分の長さ及び幅を測定し、一次粒子の平均アスペクト比 (長さ/幅) 及び二次粒子である凝集粒子の平均アスペクト比を求めた。これらの結果を表 1 に示す。

実施例 2～4

原料用混合溶液として、硝酸セリウム水溶液 (酸化セリウムとしてセリウム 2.5mol/L 含有)、硝酸ガドリニウム水溶液 (酸化ガドリニウムとしてガドリニウム 2.0mol/L 含有)、硝酸サマリウム水溶液 (酸化サマリウムとしてサマリウム 2.0mol/L 含有) (以上、Rhodia Electronics and Catalysis 社製) を用いて、表 1 に示す酸化物換算 mol 比となるように混合した原料用混合溶液を用いた以外は実施例 1 と同様に目的のセリウム系複合酸化物粒子 100g を得た。得られた粉末について、実施例 1 と同様に各測定

を行った。結果を表 1 に示す。

比較例 1

実施例 1 と同様な硝酸セリウム水溶液及び硝酸ガドリニウム水溶液を用いて、酸化物換算で $\text{CeO}_2 : \text{GdO}_{1.5} = 90 : 10$ (mol 比) となるように混合し、原料溶液 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-x}$ (100g 相当) を調製した。

次いで、得られた原料溶液に、別に調製した 160g/L 炭酸アンモニウム水溶液 0.6L を混合、反応させて複合塩沈殿物を得た。得られた沈殿物は速やかにろ過し、150°C で 20 時間乾燥させた後 900°C で 3 時間焼成した。得られた焼成物を自動乳鉢で 15 分間粉碎して $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-x}$ 粉末を得た。得られた粉末について、実施例 1 と同様に各測定を行った。結果を表 1 に示す。

比較例 2 ~ 4

原料溶液として、硝酸セリウム水溶液(酸化セリウムとしてセリウム 2.5mol/L 含有)、硝酸ガドリニウム水溶液(酸化ガドリニウムとしてガドリニウム 2.0mol/L 含有)、硝酸サマリウム水溶液(酸化サマリウムとしてサマリウム 2.0mol/L 含有)(以上、Rhodia Electronics and Catalysis 社製)を用いて、表 1 に示す酸化物換算 mol 比となるように混合した表 1 に示す原料溶液を用いた以外は比較例 1 と同様にセリウム系複合酸化物粒子 100g を得た。得られた粉末について、実施例 1 と同様に各測定を行った。結果を表 1 に示す。

表 1

	原料用混合 溶液中のmol比	得られた 粉体組成	1次粒子 の平均 アスペクト比	平均粒 子径 (μm)	粒度分 布指数	BET比 表面積 (m^2/g)	2次粒子 の平均 アスペクト比
実施例 1	$\text{CeO}_2:\text{GdO}_{1.5}=$ 90:10	$\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2.5}$	1.6	0.22	0.33	13.9	18.9
実施例 2	$\text{CeO}_2:\text{GdO}_{1.5}=$ 80:20	$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2.5}$	2.0	0.21	0.53	17.7	20.1
実施例 3	$\text{CeO}_2:\text{SmO}_{1.5}$ =90:10	$\text{Ce}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{2.5}$	1.7	0.21	0.42	21.1	13.2
実施例 4	$\text{CeO}_2:\text{SmO}_{1.5}$ =80:20	$\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2.5}$	1.8	0.20	0.37	22.3	11.3
比較例 1	$\text{CeO}_2:\text{GdO}_{1.5}=$ 90:10	$\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2.5}$	1.0	0.69	1.91	20.1	2.6
比較例 2	$\text{CeO}_2:\text{GdO}_{1.5}=$ 80:20	$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2.5}$	1.0	1.25	1.39	26.5	3.1
比較例 3	$\text{CeO}_2:\text{SmO}_{1.5}$ =90:10	$\text{Ce}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{2.5}$	1.0	0.63	1.26	25.2	2.3
比較例 4	$\text{CeO}_2:\text{SmO}_{1.5}$ =80:20	$\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2.5}$	1.0	0.62	2.19	26.8	2.1

実施例 5

実施例 1 で調製した粉末 1g を、直方体成型器(パワーアプライドジャパン製、加圧面 $14\text{mm} \times 7\text{mm}$)を用いて 100MPa の圧力で一軸加圧成型しグリーン体を得た。該グリーン体を、毎分 5°C の昇温速度にて 1150°C まで昇温し、続いて 1150°C で 1 時間保持して焼結した。次いで、電気炉内温度が室温付近まで低下してから焼結体を取り出し、得られた直方体試料の寸法及び重量を測定し、密度を計算した。ここで寸法はノギスで測定した。結果を表 2 に示す。また、得られた焼結体の SEM(日本電子製 JSM-T200)による倍率 10000 倍の画像を撮影した。結果を図 1 に示す。

図 1 より、 1150°C での焼結により得られた焼結体中の一次粒子の粒径は、 $0.1 \sim 0.25 \mu\text{m}$ であることが判った。

実施例 6 ～ 10

1150°C までの昇温及び 1150°C での焼成を、表 2 に示す温度とした以外は実施例 5 と同様に焼結を行い各測定を行った。結果を表 2 に示す。

実施例 11 ～ 16

実施例 1 で調製した粉末 1g の代わりに実施例 2 で調製した粉末 1g を用いた以外は、実施例 5 と同様に焼結を行い、直方体試料を作製して各測定を行った。結果を表 2 に

示す。

実施例 1 7～2 2

実施例 1 で調製した粉末 1g の代わりに実施例 3 で調製した粉末 1g を用いた以外は、実施例 5 と同様に焼結を行い、直方体試料を作製して各測定を行った。結果を表 2 に示す。

実施例 2 3～2 8

実施例 1 で調製した粉末 1g の代わりに実施例 4 で調製した粉末 1g を用いた以外は、実施例 5 と同様に焼結を行い、直方体試料を作製して各測定を行った。結果を表 2 に示す。

比較例 5～1 0

実施例 1 で調製した粉末 1g の代わりに比較例 1 で調製した粉末 1g を用いた以外は、実施例 5 と同様に焼結を行い、直方体試料を作製して各測定を行った。結果を表 2 に示す。

また、比較例 10 で得られた焼結体の SEM(日本電子製 JSM-T200)による倍率 10000 倍の画像を撮影した。結果を図 2 に示す。

図 2 より、1400℃での焼結により得られた焼結体中の一次粒子の粒径は、0.9～1.2 μm であることが判った。

比較例 1 1～1 6

実施例 1 で調製した粉末 1g の代わりに比較例 2 で調製した粉末 1g を用いた以外は、実施例 5 と同様に焼結を行い、直方体試料を作製して各測定を行った。結果を表 2 に示す。

比較例 1 7～2 2

実施例 1 で調製した粉末 1g の代わりに比較例 3 で調製した粉末 1g を用いた以外は、実施例 5 と同様に焼結を行い、直方体試料を作製して各測定を行った。結果を表 2 に示す。

比較例 2 3～2 8

実施例 1 で調製した粉末 1g の代わりに比較例 4 で調製した粉末 1g を用いた以外は、実施例 5 と同様に焼結を行い、直方体試料を作製して各測定を行った。結果を表 2 に示す。

表 2

	組成	昇温・焼結 温度(°C)	実測密度 (g/cm ³)	計算密度 (g/cm ³)	相对焼結 密度(%)
実施例 5	Ce _{0.9} Gd _{0.1} O _{2-δ}	1150	7.150	7.206	99.2
実施例 6		1200	7.150		99.2
実施例 7		1250	7.150		99.2
実施例 8		1300	7.199		99.9
実施例 9		1350	7.199		99.9
実施例 10		1400	7.177		99.6
実施例 11	Ce _{0.8} Gd _{0.2} O _{2-δ}	1150	7.199	7.258	99.2
実施例 12		1200	7.211		99.4
実施例 13		1250	7.222		99.5
実施例 14		1300	7.222		99.5
実施例 15		1350	7.222		99.5
実施例 16		1400	7.219		99.5
実施例 17	Ce _{0.9} Sm _{0.1} O _{2-δ}	1150	7.090	7.158	99.1
実施例 18		1200	7.098		99.2
実施例 19		1250	7.100		99.2
実施例 20		1300	7.101		99.2
実施例 21		1350	7.108		99.3
実施例 22		1400	7.101		99.2
実施例 23	Ce _{0.8} Sm _{0.2} O _{2-δ}	1150	7.050	7.117	99.1
実施例 24		1200	7.080		99.5
実施例 25		1250	7.098		99.7
実施例 26		1300	7.046		99.0
実施例 27		1350	7.046		99.0
実施例 28		1400	7.053		99.1
比較例 5	Ce _{0.9} Gd _{0.1} O _{2-δ}	1150	5.239	7.206	72.7
比較例 6		1200	5.709		79.2
比較例 7		1250	5.816		80.7
比較例 8		1300	6.187		85.9
比較例 9		1350	6.883		95.5
比較例 10		1400	6.836		94.9
比較例 11	Ce _{0.8} Gd _{0.2} O _{2-δ}	1150	5.75	7.258	79.2
比較例 12		1200	6.474		89.2
比較例 13		1250	6.895		95.0
比較例 14		1300	6.953		95.8
比較例 15		1350	7.040		97.0
比較例 16		1400	7.040		97.0
比較例 17	Ce _{0.9} Sm _{0.1} O _{2-δ}	1150	4.52	7.158	63.1
比較例 18		1200	6.406		89.5
比較例 19		1250	6.807		95.1
比較例 20		1300	6.872		96.0
比較例 21		1350	6.958		97.2
比較例 22		1400	6.993		97.7
比較例 23	Ce _{0.8} Sm _{0.2} O _{2-δ}	1150	4.78	7.117	67.1
比較例 24		1200	6.412		90.1
比較例 25		1250	6.903		97.0
比較例 26		1300	6.918		97.2
比較例 27		1350	6.918		97.2
比較例 28		1400	6.911		97.1

実施例 29

実施例 1 で調製した粉末 1g を、直方体成型器(パワーアプライドジャパン製、加圧面 14mm×7mm)を用いて 100MPa の圧力で一軸加圧成型しグリーン体を得た。該グリーン体を、毎分 5℃の昇温速度にて 1600℃まで昇温し、グリーン体の収縮率を、リガク社製(TMA-8310)を用いて測定した。結果を図 3 に示す。図 3 より、このグリーン体は 1300℃で収縮が完了していることが判る。

比較例 29

比較例 1 で調製した粉末 1g を、直方体成型器(パワーアプライドジャパン製、加圧面 14mm×7mm)を用いて 100MPa の圧力で一軸加圧成型しグリーン体を得た。該グリーン体を、毎分 5℃の昇温速度にて 1600℃まで昇温し、グリーン体の収縮率を、リガク社製(TMA-8310)を用いて測定した。結果を図 4 に示す。図 4 より、このグリーン体は 1300℃で収縮が完了せず、1500℃程度で収縮が完了していることが判る。

請求の範囲

1.セリウム及びプロメチウムを除く希土類元素、イットリウム及びスカンジウムからなる群より選択される少なくとも 1 種の金属を酸化物換算で 0.1~50mol%と、セリウムを酸化物換算で 50~99.9mol%とを含み、平均アスペクト比(長さ/幅)1.05~10.0 の針状の一次粒子であるセリウム系複合酸化物。

2.請求の範囲 1 の一次粒子の凝集物からなる二次粒子である複合酸化物であって、平均アスペクト比が 5.0~40.0 であるセリウム系複合酸化物。

3.請求の範囲 1 の一次粒子と請求の範囲 2 の二次粒子とを含み、BET 比表面積が 5~40m²/g、平均粒子径が 0.1~0.5 μm であり、且つ式(1)で示される粒度分布指標が 1.6 以下となる粒度分布を有するセリウム系複合酸化物。

$$\text{粒度分布指数} = (D84 - D16) / (2 \times D50) \quad \cdots (1)$$

(式中、D16、D50 及び D84 は、累積粒度分布が微粒側から累積 16%、累積 50%、及び累積 84%のそれぞれの平均粒子径を示す。)

4.セリウム及びプロメチウムを除く希土類元素、イットリウム及びスカンジウムからなる群より選択される少なくとも 1 種の金属塩 0.1~50mol%と、セリウム塩 50~99.9mol%とを含むセリウム塩含有混合液に、アルカリを混合してセリウム系複合塩沈殿物スラリーを得る工程(A)と、得られたセリウム系複合塩沈殿物スラリー中の希土類元素 1mol 当たり、0.1~1.0mol の炭酸イオンを導入し、大気圧下にて 40~100℃で加熱処理して炭酸イオン含有セリウム系複合塩沈殿物を調製する工程(B)と、得られた沈殿物を 600~1000℃で焼成する工程(C)と、工程(C)で得られた焼成物を粉砕する工程(D)とを含む請求の範囲 3 のセリウム系複合酸化物の製造法。

5.工程(A)におけるセリウム塩含有混合液中の、セリウム及びプロメチウムを除く希土類元素、イットリウム及びスカンジウムからなる群より選択される少なくとも 1 種の金属塩と、セリウム塩との合計濃度が 0.1~1.0mol/L であり、且つ工程(A)におけるアルカリが水溶液であって、該アルカリ水溶液の濃度が 0.3~2.0mol/L である請求の範囲 4 の製造法。

6.請求の範囲 3 の複合酸化物を加圧成形したグリーン体。

7.5℃/分の昇温速度で 1300℃まで昇温することにより、収縮が完了する請求の範囲 7 のグリーン体。

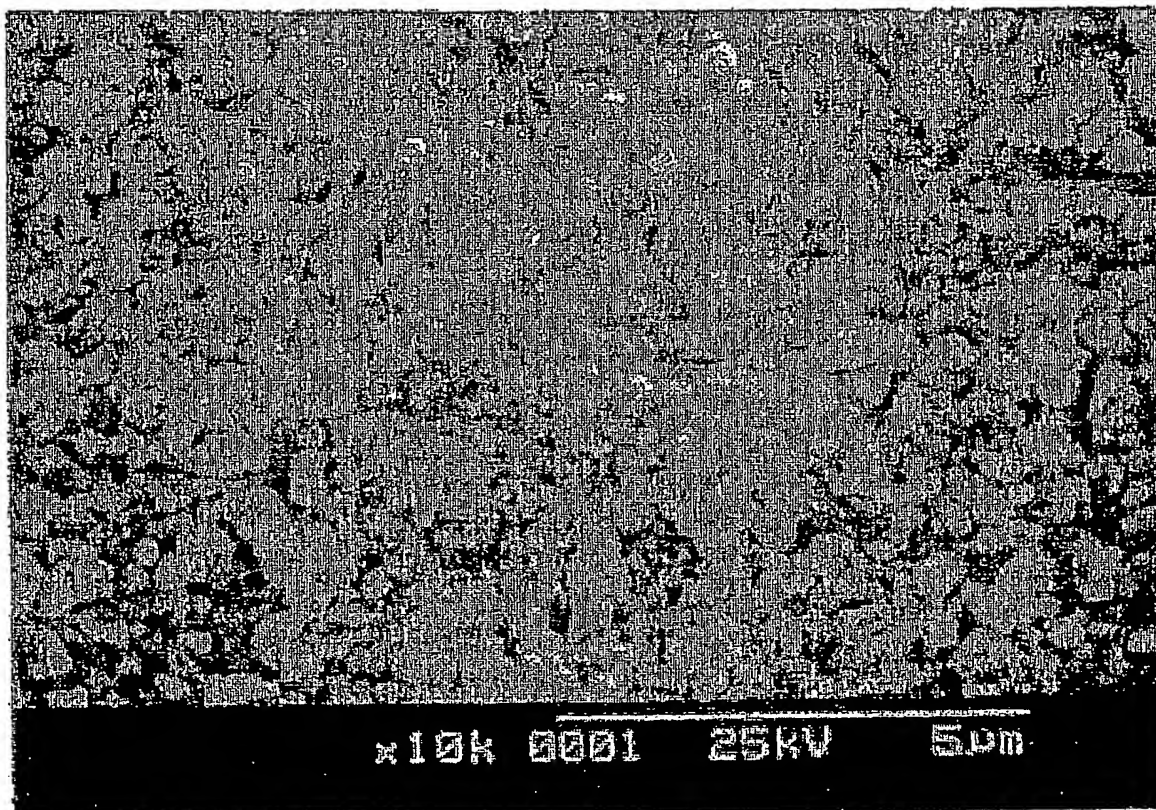
8.請求の範囲 6 のグリーン体の焼結体であって、相対焼結密度が 99%以上であり、

且つ焼結体中の一次粒子の平均粒径が $0.8 \sim 3.0 \mu\text{m}$ である焼結体。

9. 請求の範囲 6 のグリーン体を、 $1150 \sim 1400^\circ\text{C}$ で焼成する請求の範囲 8 の焼結体の製造法。

1/4

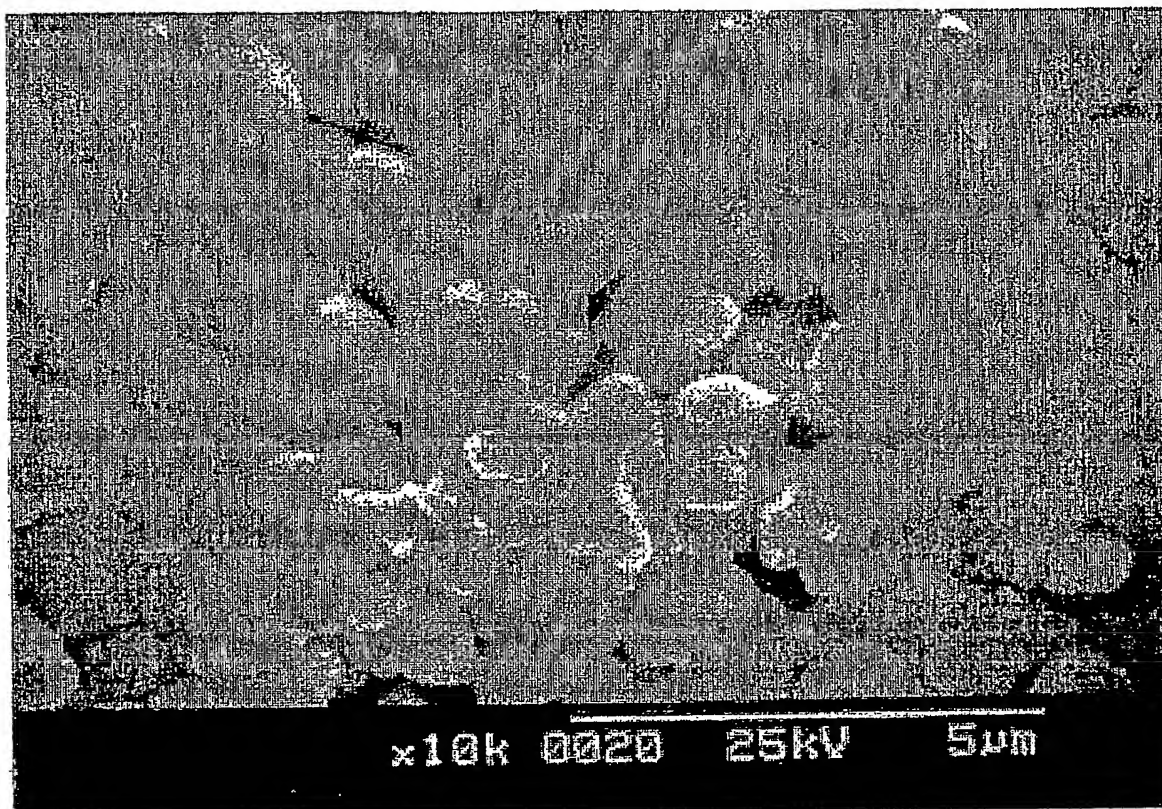
☒ 1



BEST AVAILABLE COPY

2/4

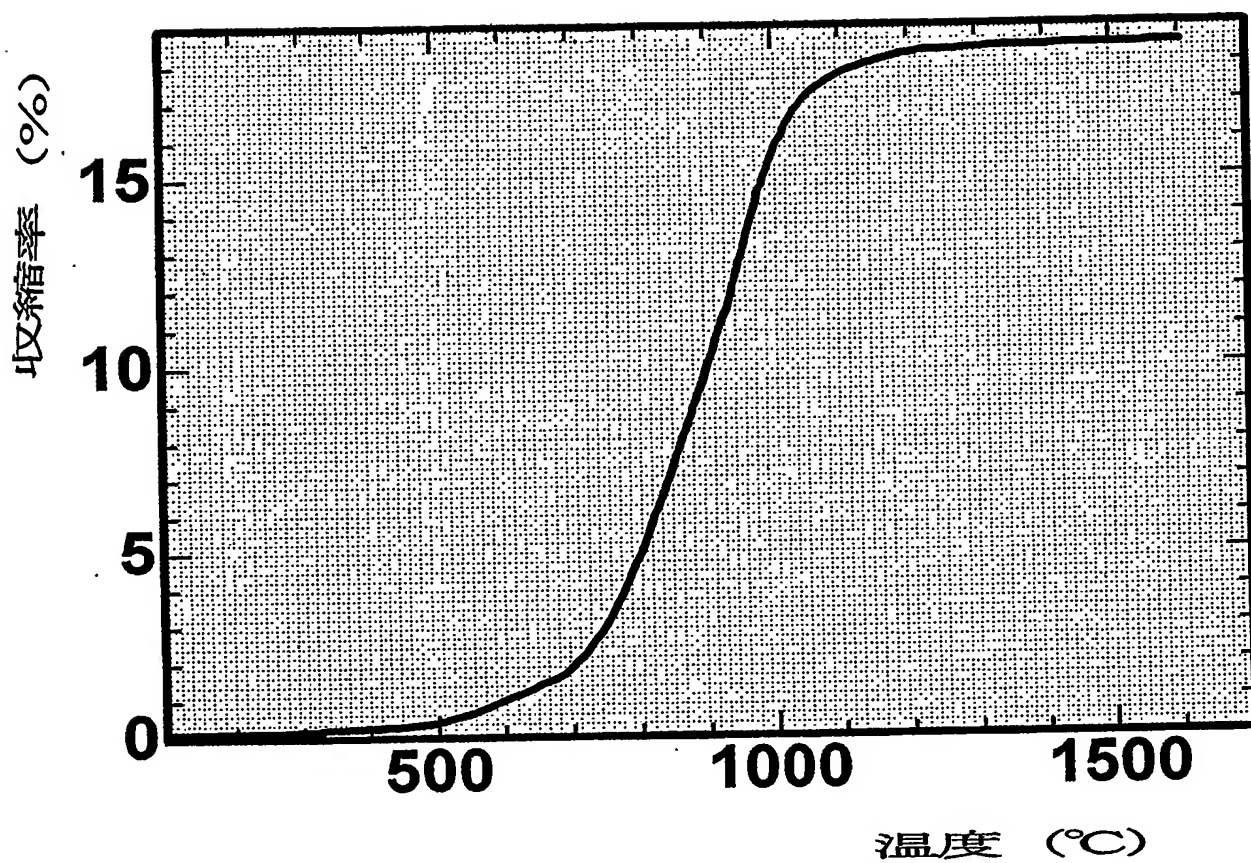
☒ 2



BEST AVAILABLE COPY

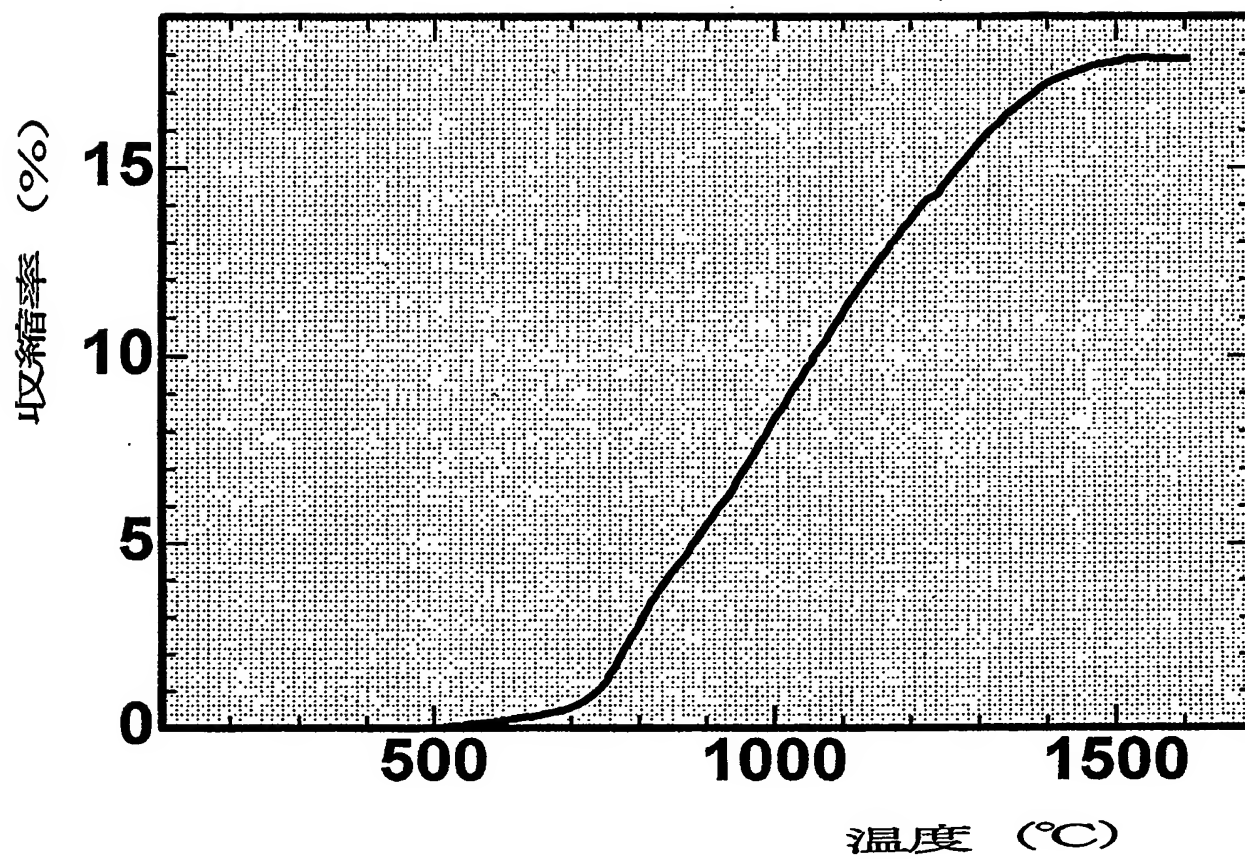
3/4

図 3



BEST AVAILABLE COPY

図 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/06472

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C01F17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C01F17/00, C04B35/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2000-007435 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 11 January, 2000 (11.01.00), Abstract; Claims (Family: none)	4-9 1-3
Y A	JP 08-169713 A (Santoku Metal Industry Co., Ltd.), 02 July, 1996 (02.07.96), Abstract; Claims (Family: none)	4-9 1-3
Y A	JP 04-310516 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 02 November, 1992 (02.11.92), Abstract; Claims; Par. Nos. [0005], [0006] (Family: none)	4-9 1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search
29 August, 2002 (29.08.02)

Date of mailing of the international search report
17 September, 2002 (17.09.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/06472

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-029742 A (Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 29 January, 2002 (29.01.02), Abstract; Claims (Family: none)	1-9
A	JP 08-333116 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 17 December, 1996 (17.12.96), Abstract; Claims & EP 0715879 A1 & US 5945369 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C01F17/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C01F17/00; C04B35/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 2000-007435 A (住友化学工業株式会社) 2000.01.11 要約 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	4-9 1-3
Y A	JP 08-169713 A (三徳金属工業株式会社) 1996.07.02 要約 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	4-9 1-3
Y A	JP 04-310516 A (信越化学工業株式会社) 1992.11.02 要約 特許請求の範囲 段落5, 6 (ファミリーなし)	4-9 1-3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29.08.02

国際調査報告の発送日

17.09.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

平塚 政宏

4G

9041

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-029742 A (第一稀元素化学工業株式会社) 2002. 01. 29 要約 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 08-333116 A (株式会社豊田中央研究所) , 1996. 12. 17 要約 特許請求の範囲 & EP 0715879 A1 & US 5945369 A	1-9